

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-222559

(43)Date of publication of application : 12.08.1992

(51)Int.Cl.

A23J 3/06  
A23J 3/00  
// C12P 21/00

(21)Application number : 02-404474

(71)Applicant : NIPPI ZERACHIN KOGYO KK  
AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 20.12.1990

(72)Inventor : TANI TAKEHIRO  
MOTODA TORU  
SOEDA TAKAHIKO

## (54) GELATIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an edible gelatin-containing film improved in heat, swelling and moisture resistance, strength and antibonding properties of the film surface.

CONSTITUTION: The objective film is obtained by premixing a transglutaminase in a gelatin-containing film-forming stock solution or without mixing the transglutaminase, forming a film and heating the film and crosslinking the film when the transglutaminase is contained or treating the film by dipping, coating, spraying, etc., with a transglutaminase solution after formation of the film when the transglutaminase is not contained and subsequently thermally crosslinking the resultant film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-222559

(43) 公開日 平成4年(1992)8月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 J 3/06		7236-4B		
3/00	5 0 9	7236-4B		
// C 1 2 P 21/00	A	8214-4B		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平2-404474	(71) 出願人	590004165 ニッピゼラチン工業株式会社 東京都足立区千住緑町1丁目1番地1
(22) 出願日	平成2年(1990)12月20日	(71) 出願人	000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
		(72) 発明者	谷 威広 静岡県富士宮市弓沢町1番地 ニッピゼラチン工業株式会社内
		(72) 発明者	元田 徹 静岡県富士宮市弓沢町1番地 ニッピゼラチン工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外4名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼラチン皮膜

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、強度、耐膨潤性、耐湿性、膜表面の抗接着性が改善された可食性ゼラチン含有皮膜を提供する。

【構成】 ゼラチン含有可食性皮膜を製造するに当り、ゼラチン含有皮膜形成原液にトランスグルタミナーゼを予じめ混合するか又は混合せずに皮膜を形成し、トランスグルタミナーゼを含有している場合は皮膜を加熱して架橋を行い、含有していない場合には皮膜を形成後にトランスグルタミナーゼ溶液に浸漬、塗布、噴霧等により処理した後、加熱架橋することにより目的の皮膜を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゼラチンを含有する成形皮膜をトランスグルタミナーゼで架橋することにより得られる皮膜。

【請求項2】ゼラチンを含有する溶液にトランスグルタミナーゼを添加後成形し、酵素反応させた後、酵素を失活して得られる皮膜。

【請求項3】ゼラチンを含有する溶液にトランスグルタミナーゼを添加後成形し酵素反応させ必要に応じ酵素を失活後乾燥して得られる皮膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トランスグルタミナーゼにより架橋したゼラチンを含有する皮膜に関する。本発明の皮膜は主に耐熱性、強度、耐膨潤性、耐湿性、膜表面での抗接着性を改善した可食性フィルム、食品包装材料等に広く応用できるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来よりソーセージ類のケーシング、オブラート等が可食性フィルム、シート、チューブ等として大量に用いられている。また、熱水に入れる事により可食性の外包フィルムが溶解し、封を切らずに外包フィルムごと使用できる香辛料、調味料、着色料等を含有する外包フィルムがインスタントラーメン等のために考えられている。これらの可食性フィルム等には、基剤としてコラーゲン（特開昭60-203149）、カゼイン（特開昭51-121535）、ゼラチン（特開昭53-34939）等の蛋白質；デンプン、デキストリン、アミロース、アミロペクチン等のデンプン系物質；カルボキシメチルセルロース等のセルロース系物質；アラビアガム、プルラン（特開昭63-256）、デキストラン、ペクチン、カラギーナン（特開昭63-258542、特開昭60-55039）等の多糖類；又はこれら材料の各種組合せ（ゼラチンとカラギーナン、ローストビーガン等、特開昭62-22587）が使用されている。またこれら材料から成るフィルムを軟質化するために、グリセロール、ソルビトール等の多価アルコールが加えられたり、目的によりグルコース、ショ糖等が加えられる例がある。可食性ではない食品包装材料としてはポリエチレン、ポリスチレン等のプラスチックフィルムが広く用いられているが、これらはバクテリアにより分解され難く、廃棄処理時に公害問題も引き起している。ゼラチン系皮膜はゼラチンの温度によるゾルゲル変換を利用しているために製造適性が良く、ヒートシール性が優れていることが特徴であり、広く用いられている。しかしながら、ゼラチンの融点は25～30℃程度と比較的低いので耐熱性を要求されるものへの応用には使用し難いという欠点があった。また膜表面の耐湿性に劣っているため膜同士、あるいは膜と他の材料との間の接着に問題があった。また食品包装材料として用いる場合、ゼラチンでは皮膜強度にも問題があった。トラン

スグルタミナーゼは、蛋白質中のグルタミン残基の $\gamma$ -カルボキシアミド基とリジン残基の $\epsilon$ -アミノ基との間で $\epsilon$ -（ $\gamma$ -グルタミル）リジン結合を形成させ蛋白質を架橋重合する酵素である。トランスグルタミナーゼを用いた例としては、各種蛋白質の高濃度溶液にトランスグルタミナーゼを添加しゲル化物を作ったもの（特開昭58-149645、特開平1-27471）、蛋白質溶液にトランスグルタミナーゼを添加しキャスト法により蛋白質膜を製造したもの（特開昭61-152247）、ゼラチン溶液にトランスグルタミナーゼを添加しゲル化する前に酵素を失活し高粘度のゼラチンを製造したもの（特開平2-86743）などがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ゼラチンは、加熱時には溶液状で、冷却時にはゲル状となる所謂ゾルゲル変換能を活かして様々な用途に用いられている。ゼラチン皮膜は製造時の作業性が良く、優れたヒートシール性を有することが特徴である。これに対し、一般に他の成分を用いて調製される皮膜ではヒートシール性を有しないものが多く、使用目的が限定されている。しかし、ゼラチンの融点は25～30℃程度と比較的低いので、使用目的により高い耐熱性が要求される場合には、増粘剤を加えたり、各種架橋剤によりゼラチンを架橋するなどの処理をしなければならない。しかしながら、増粘剤を用いた場合には耐熱性の付与には限界があり、その耐熱性の程度をコントロールすることも難しかった。また各種架橋剤においては、その大部分が食用、医薬用には適さず、又架橋程度の制御が困難であった。一方、トランスグルタミナーゼゼラチンで皮膜を処理する場合、使用するトランスグルタミナーゼが少量の場合には品質変化が小さく特に問題視しなくてもよい。しかしながら、食品製造時の工程条件に適用するためには酵素を多量に用い短時間で処理できることが望まれるので、実用的には多量の酵素を用いるが、この場合酵素失活処理条件が品質の安定性について重要なポイントであった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはゼラチンを主成分とする皮膜を成形後、皮膜に対し、浸漬、塗布、噴霧等の手段でトランスグルタミナーゼを作用させる事により、ゼラチンを架橋して皮膜のヒートシール性を保持したまま、皮膜の融点を上げ、耐熱性を改善すると共にその強度も改善することに成功した。また本発明者らは、これらのトランスグルタミナーゼ処理が、水中での水による膨潤及び空気中での吸湿を抑え、また膜間接着の防止に有効であることを見いだした。また酵素を添加する場合、酵素を反応中に失活することにより、皮膜の溶解温度を自由にコントロールでき、ヒートシール性を保持した膜が得られることを見いだし、本発明を完成した。

【0005】ゼラチンにトランスグルタミナーゼを作用

させる場合、ゼラチンを含有する皮膜を成形した後にこの皮膜を、トランスグルタミナーゼを含有する溶液に浸漬するか、あるいはトランスグルタミナーゼを含有する溶液をこの皮膜に塗布または噴霧等の手段により酵素を作用させる方法（浸漬法）とゼラチンを含有する溶液にトランスグルタミナーゼを添加後成形し作用させる方法（練込法）とがある。練込法は一般に採用される皮膜法であるが、皮膜表面のみを架橋し接着性を改善する場合には、浸漬法が適している。また種々の形状に成形する場合には、練込法では、酵素添加後の溶液の粘度の上昇が急速であり、成形が困難となることがあるため、浸漬法が適している。皮膜強度、耐膨潤性、耐接着性においても、練込法に比して浸漬法の方が、改善効果が大きい。得られた皮膜は乾燥することにより、保存性が向上し種々の加工食品などに使用が可能となる。また酵素を失活させることにより架橋の程度をコントロールし、皮膜の溶解温度をコントロールすることも可能である。

【0006】本発明の浸漬法を以下に具体的に述べる。ゼラチンを含有する皮膜形成溶液を後の酵素反応に適するようpHに調整し、皮膜を成形する。このpHはpH6.0-7.0が好ましいが、pH4-11でも反応はする。その後、皮膜はそのまま、あるいは乾燥を行い、皮膜中のゼラチン濃度が1重量%以上、好ましくは5重量%以上になるように調製する。トランスグルタミナーゼ量を溶液1ml当り0.01ユニット以上、好ましくは溶液1ml当り2-50ユニット含有し、pH4-11好ましくはpH6.0-7.0にpH調整した溶液に、この皮膜を浸漬する。浸漬温度は1-35℃、好ましくは20-27℃、浸漬時間は2分以上、好ましくは10分-5時間が適当である。浸漬開始時の温度は皮膜が溶解あるいは過度に軟化しない上記の温度が良く、この温度を維持したまま2分以上、好ましくは10分以上皮膜を浸漬する。また、浸漬して反応中に、耐熱性が上がってくると共に酵素溶液の温度を徐々に酵素の最適温度付近である40-60℃、好ましくは約50℃に上昇させることにより、反応を速く進ませることもできる。

【0007】浸漬による反応が完了後、皮膜を乾燥前あるいは乾燥後に80℃、15分間熱処理することにより、酵素の失活を行なう。80℃で膜が軟化するものは支持体により膜の形状が保たれた状態で、80℃で軟化しないものは水浴中あるいは空気浴中で熱処理される。あるいは失活の代わりに、酵素を流水中で浸出により除去することも可能である。この皮膜ゲルを乾燥し水分を5-30%、好ましくは10-25%に調整して皮膜を製造する。この製造法において、浸漬の代わりに皮膜に酵素溶液を塗布または噴霧等の手段で適用することによっても同様の効果を有し、また皮膜の両面のみでなく片面だけ処理する事も可能である。

【0008】この製造法では酵素を長時間反応させ、拡

散により皮膜全体に作用させる方法と短時間に皮膜の表面にのみ作用させる方法との2つの方法が存在し、皮膜全体に作用させた場合には主に耐熱性、皮膜強度、耐膨潤性、耐湿性、抗接着性が改善される。皮膜表面にのみ作用させた場合には主に耐熱性、耐湿性、耐膨潤性、皮膜表面の抗接着性が改善される。またゼラチンの特性であるヒートシール性を保持し、耐熱性、強度、耐水性、耐湿性、常温あるいは常温よりやや高い温度での接着性は、酵素を添加していない同一処方の皮膜に比して改善されている。また取り扱い時に指等の皮膚に接触しても体温によるべとつきは全くなく、取り扱いが容易になっている。酵素失活の方法については、本実施例で用いた熱処理による方法、酵素を浸出除去する方法、pHを酸性側またはアルカリ側に移行させる方法、EDTA等のキレート剤、酵素阻害剤等の作用による方法を含むトランスグルタミナーゼ活性を失わせるものであれば、どのような方法を用いることもできる。皮膚の形状に関しては、平膜、筒状、紐状、袋状、球状、カプセル状等に成形でき、それらの形状で酵素溶液に浸漬し、又は酵素溶液を塗布、噴霧して反応させることにより目的の形状の皮膜が得られる。この方法によれば1μm-30mm、好ましくは30μm-1mmの膜厚の皮膜を製造するのに適している。しかし、皮膜表面のみにトランスグルタミナーゼを作用させる場合には、皮膜形状、厚さ共に特に制限はない。

【0009】トランスグルタミナーゼは、蛋白質中のグルタミン残基のγ-カルボキシアミド基とリジン残基のε-アミノ基との間でε-(γ-グルタミン)リジン結合を形成することにより蛋白質を架橋重合する酵素として知られている。トランスグルタミナーゼは、本発明に用いた放線菌ストレプトバクターシリウム由来のもの他にもトランスグルタミナーゼ活性を示すものであれば、あらゆる起源のものを用いることが可能である。本発明に於いて使用されるゼラチンは原料の種類に関係なく、酸性法、アルカリ法等いかなる製造法により製造されたものであってもよいが、グルタミン残基のより多い酸性法ゼラチンが好ましい。本発明ではゼラチンと共に皮膜を形成させる成分として、デンプン、アミロース等のデンプン系物質、CMC等のセルロース系物質、プルラン、デキストラン、ペクチン、カラギーナン等の多糖類、ガム類等の材料の一種又は二種以上を混合して用いることができる。この場合、これらの物質とゼラチンとの成分比率はゼラチンが20%以上、好ましくは50%以上がよい。更にグリセロール、ソルビトール等の多価アルコール等従来フィルム、シート、チューブ等の皮膜の特性を改善するために用いられている物質を混合して用いることができる。また、皮膜の使用目的に応じて香料、甘味料、調味料、着色料等を配合して製造することも可能である。以下、実施例に従って本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

## 【0010】

【実施例】本実施例及び比較例では全てゼリー強度がJIS法で196ブルームの酸性法ゼラチンを用いた。

## 実施例1

ゼリー強度がJIS法で196ブルームの酸性法皮で得られたゼラチン15部に蒸留水83部及びグリセリン1.5部を加え、1時間ゼラチンを膨潤させた後50℃で溶解し、NaOHでpH6.5に調整し原液を得た。この液を減圧脱泡後、キャスト法により厚さ0.5mmの皮膜を調製した。この膜を、グリセリンを1.5%含有し、純粋1mlに対しトランスグルタミナーゼ（天野製薬製）を5ユニットの割合で含有する、pH6.6に調整した酵素液中に22℃で1.5時間浸漬した。その後酵素液を80℃で15分間加熱して酵素の失活を行なった。このようにして調製した膜を室温で1時間、45℃で40分間風乾し目的の皮膜を得た。この皮膜は表2に見られるように今回行なった破断強度において、実施例1と同一の成分比率でトランスグルタミナーゼを用いなかった比較サンプルに対して2.2倍の強度を示し、強度の優れた皮膜であることがわかる。この強度の差は温度、湿度が高い程大きくなる傾向にある。またこの皮膜は93℃の熱水浴中에서도全く軟化しない、耐熱性に優れたものであった。またこの皮膜は表2に見られるように耐膨潤性、耐吸湿性が改善され、膜表面での耐接着性にも優れ、ヒートシール性を保持していた。ケルダール法により皮膜中のN量を求め6.0倍したものを蛋白含量とし、105℃、3時間での減量を水分含量とし、皮膜重量からこれらを差し引いたものをグリセリン含量としてそれぞれ表1に記した。実施例2についても同様である。

## 【0011】実施例2

ゼラチン15部に蒸留水30部を加えて溶解し、A液とした。別途に、カラギーナン1部、ローカストビーンガム1部に蒸留水48部を加え、1時間攪拌しながら十分に膨潤させた後、90℃で20分間保持して溶解し、これをB液とした。A液とB液とを1:1で混合し95部とし、この混合物にグリセリンを2部加え、NaOHでpH6.1に調整した後、厚さ1.0mmの膜を成形した。この膜を、グリセリンを2%含有する純水1mlに対してトランスグルタミナーゼを2.5ユニットの割合で含有するpH6.0に調整した酵素液中に26℃で40分間、29℃で15分間、33℃で5分間浸漬してゼラチンを架橋した後、80℃に加熱して15分間酵素の失活を行なった。このようにして調製した膜を室温で120分間風乾して、目的の膜を得た。この膜は86℃で表面は軟化せず内部は溶解するものであった。また表2にみられるように強度、耐膨潤性、耐吸湿性、耐接着性が改善され、ヒートシール性も保持していた。

## 【0012】実施例3

ゼラチン10部に蒸留水20部を加え、pH6.4にp

H調整し、A液とした。カラギーナン2.4部に蒸留水30部を加え1時間、攪拌しながら吸水させた後、80℃で20分間、攪拌しながら溶解し、B液とした。A液とB液とを1:1で混合した後、pH6.5に調整し、原液を得た。この液を、直径20mm、間隙2mmの環状ノズルより25℃のpH6.5に調整し、1mlに対してトランスグルタミナーゼを1ユニットの割合で含有するNaCl、KCl飽和液凝固浴へ吐出し、20分間凝固及び反応させた。この筒状皮膜を15℃のpH6.5に調整し、1mlに対してトランスグルタミナーゼを5ユニットの割合で含有する溶液に60分間浸漬し、更に酵素反応をさせた。このものを連続的に流水浴中で水洗し、2%のグリセリン液中を通した後、30℃から50℃まで段階的に温度を変えた熱風で乾燥した。更に80℃で15分間、熱により酵素を失活させ、皮膜を乾燥し、目的の管状膜を得た。この膜の溶解温度は90℃付近であり、表2にみられるようにヒートシール性を保持していた。

## 【0013】実施例4

(1)ゼラチン10部に蒸留水20部を加えて溶解し、A液とした。デキストリン2.5部に蒸留水10部を加え、15分間攪拌後、80℃で20分間保持して溶解し、B液とした。A液とB液とを1:1で混合し42.5部とし、これにグリセリン1部を加え、NaOHでpH6.4に調整し、原液を得た。この液にトランスグルタミナーゼをゼラチン1gに対して5ユニットの割合で添加し50℃で10分間反応させた後、成形しさらに20℃で20分間酵素を反応させ、膜を型枠に保持しエアバス内にて80℃で15分間酵素の失活を行ない、再冷却してゲル化させた。この皮膜を80分間室温で風乾し、目的の皮膜(I)を得た。この皮膜は40℃では軟化するが溶解せず、45℃でゆっくりと完全に溶解した。また表2にみられるようにヒートシール性に優れていた。

(II)上記と同様にして得た80℃、15分間の酵素失活前の皮膜、即ちA液とB液とを1:1で混合後グリセリンを加え、pH6.4に調整した原液にゼラチン1gに対してトランスグルタミナーゼを2ユニットの割合で加え、50℃で10分間反応させた後成形し、さらに20℃で20分間酵素反応させたものを得た。この膜について1mlに対してトランスグルタミナーゼを5ユニットの割合で含有するpH6.6に調整した酵素液中に22℃で1.5時間浸漬した。その後酵素液をエアバス内で80℃、15分間加熱して酵素の失活を行ない、最後にこの皮膜を80分間室温で風乾し、皮膜(II)を得た。この皮膜は表2にみられるようにヒートシール性に優れていた。

## 【0014】比較例

ゼラチン15部に蒸留水83部、グリセリン1.5部を加え、1時間ゼラチンを膨潤し50℃で溶解後、NaO

(5)

(5)

特開平4-222559

7

8

HでpH6.0にpH調整した。この溶液で厚さ0.5 mmの膜を成形後、室温で45分間、45℃で25分間、60℃で15分間強制風乾し、皮膜を得た。この皮\*

\*膜は本発明製品と比較を行うため使用した。  
【表1】

(単位%)

	ゼラチン	他の増粘剤	グリセリン	水分
実1	77.0	0	7.7	15.3
実2	65.8	8.8	8.8	16.7
比	78.2	0	7.8	14.0

注) 実施例及び比較例の以下の試験に用いた水分調整後の全成分比率である。 ※【表2】

	破断強度 kg/cm <sup>2</sup>	伸度 %	膨潤度 %	吸湿度 %	接着性	ヒート シール性
実1	187.5	313	511	5.8	-	+2
実2	150.5	120	604	4.6	-	+2
実3	191.4	210	580	4.8	-	+2
実4-I	89.7	247	619	5.8	+1	+3
実4-II	150.7	226	488	5.9	-	+2
比	86.9	270	935	6.7	+3	+3

注) (1) 破断強度及び伸度は、33℃下でのレオメーター（不動工業社製、型式NRM-3002D）による単位面積当たりの破断強度及びその時の膜長に対する伸びの割合である。

(2) 膨潤度は、21℃、1時間蒸留水に膜を浸漬した際の浸漬前の皮膜体積に対する浸漬後の皮膜体積の%で示した膨潤度である。

【0015】吸湿度は、30℃、湿度79.5%中で20時間、膜の吸湿を行なった際の吸湿前の膜重量に対する吸湿後の重量%で示された膜の吸湿度である。接着性は、吸湿試験後の膜について、膜同士を50g/cm<sup>2</sup>で接着させ、それを引き離す時の力を官能試験により試験した結果である。全く接着しなかったものを（-）とし接着の弱いもの（+1）から強いもの（+3）まで順次4段階で評価した。ヒートシール性は、ヒートシーラ

ー（富士インパルス社製、型式M-300）によるヒートシール性の試験の結果である。ヒートシール性が優れていたものを（+3）としヒートシール性を示さないものを（-）とし4段階で評価した。

【0016】

【発明の効果】実施例1、2、3、4-Iは浸漬法により製造されたものであり、実施例4-IIは練込法により製造された皮膜はヒートシール性を保持しながら、主に皮膜の耐熱性、強度、耐膨潤性、耐吸湿性、膜表面の接着防止に優れた効果があった。浸漬法による実施例では耐熱性の向上と共に表2に見られるように強度、耐膨潤性、耐吸湿性、耐接着性が改善されている。練込法による実施例では耐膨潤性、耐吸湿性、皮膜表面の耐接着性が主に改善された。また溶解温度の上昇と耐吸湿性、耐

(6)

(6)

特開平4-222559

9

10

水性の改善により、取り扱い時にべとつきもない等、取り扱い及び保存上、優れた皮膜が得られる。更に耐熱性の向上により高い乾燥温度を運ぶことができ、製造能率を向上させることができる。本発明により製造された皮膜は中華料理や煮物等の料理や即席料理、チルド食品等

に用いられる香辛料、甘味料、調味料、あるいは食材料等を包装する可食性袋等の食品包装材料として使用することは無論、これらを膜本体内に含有した、新しいタイプの食品包装材料や電子レンジ用食品包装材料として応用が可能である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 添田 孝彦  
神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味の素株式会社中央研究所内